

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003509825

WPI Acc No: 1982-57805E/198228

Diesel fuels based on gas oil and methanol - contg. lower alkyl fatty acid ester

Patent Assignee: INST FRANCAIS DU PETROLE (INSF)

Inventor: BORN M; GUIBET J C; VANDECASTE J P

Number of Countries: 004 Number of Patents: 013

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week | |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|--------|---|
| GB 2090611 | A | 19820714 | GB 8137617 | A | 19811214 | 198228 | B |
| DE 3149170 | A | 19820729 | | | | 198231 | |
| FR 2496119 | A | 19820618 | | | | 198231 | |
| DE 3150988 | A | 19820805 | | | | 198232 | |
| DE 3150989 | A | 19820805 | | | | 198232 | |
| FR 2498622 | A | 19820730 | | | | 198238 | |
| BR 8108111 | A | 19820921 | | | | 198240 | |
| BR 8108488 | A | 19821019 | | | | 198247 | |
| BR 8108559 | A | 19821019 | | | | 198247 | |
| GB 2090611 | B | 19840822 | | | | 198434 | |
| DE 3150989 | C | 19900906 | | | | 199036 | |
| DE 3149170 | C | 19910228 | | | | 199109 | |
| DE 3150988 | C | 19910228 | | | | 199109 | |

Priority Applications (No Type Date): FR 811615 A 19810128; FR 8026629 A 19801215; FR 8027848 A 19801230; FR 8027849 A 19801230

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|----------|--------------|
| GB 2090611 | A | | 9 | | |

Abstract (Basic): GB 2090611 A

Fuel compsns. comprise 20-90 vol.% gas oil, 5-60 vol.% methanol and 5-60 vol.% of one or more 1-3C alkyl esters of 6-22C satd. or unsatd. fatty acids.

When the esters are derived from 14-22C unsatd. fatty acids (e.g. from colza, soya, cottonseed or palm oil or lard), the compsns. pref. contain 20-90% gas oil, 5-20% MeOH and 5-60% ester. When the esters are derived from 6-14C satd. fatty acids (e.g. from coconut or copra oil), the compsns. pref. contain 25-70% gas oil, 10-50% MeOH and 20-60% esters.

The esters improve compatibility between the gas oil and MeOH, provide cetane nos. suitable for diesel engines, and allow satisfactory viscosity levels to be maintained.

Title Terms: DIESEL; FUEL; BASED; GAS; OIL; METHANOL; CONTAIN; LOWER; ALKYL; FATTY; ACID; ESTER

Derwent Class: E17; H06

International Patent Class (Additional): C10L-001/02; C11C-003/04

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E10-E04L; E10-G02H; H06-B04

Chemical Fragment Codes (M3):

01 H4 H401 H481 H8 M210 M211 M272 M281 M320 M416 M620 M782 M903 M910
Q414 R023

02 H721 J0 J011 J2 J271 M210 M211 M212 M213 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M262 M272 M281 M320 M416 M620 M782 M903
Q414 R023

Derwent Registry Numbers: 0270-U

1717

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 498 622

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 01615**

(54) Utilisation de mélanges d'esters alkyliques d'acides gras dérivés d'huiles végétales dans des compositions combustibles pour moteurs Diesel.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 10 L 1/02 // C 11 C 3/04.

(22) Date de dépôt..... 28 janvier 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 30 du 30-7-1982.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, résidant en France.

(72) Invention de : Jean-Claude Guibet, Maurice Born et Jean-Paul Vandecasteele.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Institut Français du Pétrole,
4, av. de Bois Préau, 92502 Rueil-Malmaison.

plus spécifiquement l'utilisation d'esters méthyliques de l'huile de colza, qui, employés soit seuls soit en mélange avec diverses proportions de gazole, résultaient en des compositions ayant des propriétés tout-à-fait satisfaisantes pour une utilisation comme carburant Diesel, tant 5 du point de vue indice de cétane, viscosité et caractéristiques d'écoulement à froid.

Un second mode d'utilisation d'esters d'acides gras dans la constitution de carburants Diesel a été décrit dans la demande de brevet français EN 80/26629, déposée le 15 décembre 1980.

10 Les compositions combustibles étaient définies d'une manière générale comme comprenant :

- de 20 à 90 % en volume d'un gazole ;
- de 5 à 60 % en volume de méthanol ; et
- de 5 à 60 % en volume d'un ester d'acide gras approprié.

15 Selon ce mode de réalisation, la mise en jeu d'ester d'acide gras permettait notamment la solubilisation de proportions relativement importantes de méthanol dans la composition combustible (carburant Diesel).

Les esters d'acides gras préconisés dans cette demande de brevet 20 consistaient d'une manière générale en des esters d'alkyle de C₁ à C₃ d'acides mono-carboxyliques à chaîne hydrocarbonée aliphatique, saturée ou insaturée, renfermant de 6 à 22 atomes de carbone; les esters méthyliques étaient préférés.

On pouvait aussi utiliser des mélanges d'esters d'acides gras 25 dérivant de corps gras naturels, d'origine végétale ou animale.

Ainsi, parmi les esters dérivant d'huiles végétales, étaient plus spécialement illustré l'emploi des esters méthyliques de l'huile de colza.

Des compositions particulièrement avantageuses contenaient par 30 exemple (en volume) :

- 50 % de gazole, 35 % d'esters méthyliques de l'huile de colza, et
- 15 % de méthanol, ou encore
- 35 % de gazole, 45 % d'esters méthyliques de l'huile de colza et
- 20 % de méthanol.

35 Dans une autre demande de brevet français EN 80/27848, déposée le 30 décembre 1980, on a décrit des compositions combustibles, utilisables en particulier comme carburants pour moteurs Diesel définies d'une façon générale comme comprenant :

- 30 % de gazole, 30 % d'esters méthyliques dérivés du coprah et
- 40 % d'un mélange dérivé de la fermentation acétono-butylique (et renfermant lui-même :
- 75 % en poids de n-butanol et
- 5 - 25 % en poids d'acétone).

Enfin, dans la demande de brevet français EN 80/27849, déposée le 30 décembre 1980, on a décrit des compositions combustibles pour moteurs Diesel, définies d'une manière générale comme comprenant :

- de 10 à 50 % en volume d'au moins un constituant substantiellement 10 alcoolique comprenant au moins un monoalcool aliphatique primaire, secondaire, ou tertiaire de 1 à 5 atomes de carbone et
- de 90 à 50 % en volume d'au moins un ester alkylque d'acide gras choisi parmi les esters dont la partie acide dérive d'un acide gras saturé ou insaturé renfermant de 12 à 22 atomes de carbone et dont la 15 partie alkyle renferme de 1 à 8 atomes de carbone.

Le constituant alcoolique pouvait consister en particulier en du méthanol, de l'éthanol absolu, de l'azéotrope éthanol-eau à 95 % en poids d'éthanol, de l'isopropanol, des butanols ou des pentanols, ou encore de divers mélanges d'alcools contenant principalement du n-butanol, résultant par exemple de la fermentation réalisée au moyen 20 d'enzymes cellulolytiques sur des hydrolysats de substrats cellulosiques.

Les esters d'acides gras pouvaient consister :

- a) en des esters d'acides gras insaturés à chaîne relativement longue (d'environ 16 à 22 atomes de carbone) ;
- 25 b) en des esters d'acides gras saturés à chaîne relativement plus courte (d'environ 12 à 14 atomes de carbone) ; et
- c) en des esters d'acides gras saturés à chaîne relativement plus longue (d'environ 16 à 18 atomes de carbone) ;

dont la partie alkyle pouvait consister plus particulièrement en 30 radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, ou encore éthyl-2 hexyle.

Les esters d'acides gras considérés pouvaient en outre dériver de corps gras naturels, d'origine végétale ou animale.

Les compositions ainsi définies présentaient l'avantage de posséder de bons indices de cétane et des viscosités convenables, ainsi 35 que, dans la plupart des cas, des propriétés satisfaisantes à basse température; elles présentent aussi la caractéristique de ne pas renfermer de produit d'origine pétrolière.

Tableau I

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, les mélanges d'esters d'acides gras provenant d'huiles végétales sont utilisés en mélange avec des gazoles classiques et certains constituants alcooliques à base de n-butanol (tels que ceux qui proviennent 5 des fermentations acétone-butanol ou butanol-isopropanol, d'hydrolysats de substrats cellulosiques) dans les conditions de la demande de brevet français EN 80/27848 du 30 décembre 1980 citée plus haut.

Les compositions considérées ci-dessus peuvent être préparées par simple mélange de leurs divers constituants. Mais on peut aussi 10 les obtenir avantageusement par un processus de fermentation effectué sur un hydrolysat de substrat cellulosique, en présence d'au moins un microorganisme producteur d'enzymes cellulolytiques, procédant soit par fermentation acétone/butanol soit par fermentation butanol/isopropanol, pour donner des mélanges ayant les compositions indiquées plus haut.

15 Pour ce faire, on peut utiliser toutes sortes de substrats cellulaires, par exemple ceux obtenus après prétraitement de vieux papiers, de paille de céréales, de bagasse, de rafles et tiges de maïs, de déchets de scierie ou forestiers, de bois feuillus et de résineux. Le prétraitement en question peut être mécanique (broyage par exemple) et/ou chimique 20 (par exemple traitement à la soude, de préférence avec environ 6 % en poids de soude/poids de substrat).

25 L'hydrolyse en sucres (réaction enzymatique) est ensuite réalisée selon les moyens habituels, de préférence entre 30 et 60°C, à un pH compris généralement entre 3,5 et 6,5, les conditions opératoires dépendant essentiellement de la nature du microorganisme que l'on se propose d'utiliser dans l'étape ultérieure.

Sur les hydrolysats ainsi obtenus, supplémentés en éléments nutritifs, on effectue une fermentation en présence d'organismes capables de produire des enzymes cellulolytiques. Ces organismes sont des bactéries, 30 appartenant de préférence au genre Clostridium, ou des champignons de appartenant aux genres Sporotrichum, Polyporus, Fusarium, Penicillium, Myrothecium et Trichoderma. La fermentation effectuée de façon anaérobie ou aérobie est réalisée, par exemple avec une bactérie du genre Clostridium à une température comprise généralement entre 25 et 40°C et à pH 35 généralement compris entre 4 et 7,5.

Les facteurs qui influent sur la composition des mélanges obtenus sont la souche utilisée, le substrat et les conditions de fermentation,

un indice de cétane quelque peu insuffisant pour une utilisation satisfaisante comme carburants de base pour moteurs Diesel. Dans ce cas, il est possible d'accroître leur indice de cétane en faisant appel aux additifs classiques tels que les nitrates d'alkyles (par exemple le 5 nitrate d'amyle, d'hexyle ou d'octyle) que l'on ajoute alors en des proportions d'environ 0,1 à 5 % en poids, de manière à atteindre un indice de cétane convenable, par exemple de 40 ou plus.

Enfin, dans leur utilisation comme carburants pour moteurs Diesel, on peut ajouter aux compositions de l'invention divers additifs usuels 10 compatibles avec les esters d'acides gras mis en jeu. Ainsi, il peut être recommandé de leur incorporer des additifs anti-oxydants. On peut aussi leur ajouter des additifs améliorant les caractéristiques à froid, des additifs anti-fumées, etc.

Les exemples suivants illustrent l'invention et ne doivent en 15 aucune manière être considérés comme limitatifs.

On donne tout d'abord, dans le Tableau II ci-après, quelques propriétés de diverses d'huiles végétales et les propriétés correspondantes des mélanges d'esters méthyliques qui en dérivent.

20

Tableau II

| Produit | Viscosité à 40°C (cSt) | Indice de cétane (*) |
|--------------------------|------------------------|----------------------|
| Huile de coco (babaçu) | 30,3 | 38 |
| Esters méthyliques | 4,4 | 62 |
| 25 Huile de palme(dende) | Solide à T° ambiante | 42 |
| Esters méthyliques | 4,0 | 55 |
| Huile de soja | 31,2 | 36 |
| Esters méthyliques | 4,5 | 46 |
| Huile de tournesol | 37,3 | 39 |
| 30 Esters méthyliques | 4,6 | 45 |
| Huile de coton | 36,8 | 40 |
| Esters méthyliques | 4,5 | 52 |

(*) les indices de cétane sont déterminés d'après la norme ASTM D 613-65

Tableau IV

| | Esters méthyliques | % vol | Gazole (% vol) | Méthanol (% vol) | Indice de cétane |
|---|---------------------------|-------|----------------|------------------|------------------|
| 5 | Huile de coco (babaçu) | 55 | 25 (1) | 20 | 40,8 |
| | Huile de palme (de Dendé) | 42,5 | 42,5 (2) | 15 | 40,2 |
| | Huile de soja | 35 | 50 (1) | 15 | 39,8 |
| | Huile de coton | 35 | 50 (1) | 15 | 41,5 |

(1) Le gazole utilisé présente un indice de cétane de 54
 10 (2) Le gazole utilisé présente un indice de cétane de 42,4

EXEMPLE 3

Dans cet exemple, on a réalisé des mélanges ternaires entre (a) des esters méthyliques d'huile végétale, (b) un gazole d'indice de cétane égal à 54 et (c) un constituant alcoolique consistant en un mélange n-butanol (75 % en poids), acétone (25 % en poids), (désigné par MBA).

La composition de ces mélanges et leur indice de cétane sont indiqués au Tableau V ci-après :

Tableau V

| | Esters méthyliques | % vol | Gazole (% vol) | MBA (% vol) | Indice de cétane |
|----|---------------------------|-------|----------------|-------------|------------------|
| 20 | Huile de coco (babaçu) | 25 | 35 | 40 | 40,1 |
| | " | 35 | 25 | 40 | 41,8 |
| | Huile de palme (de Dendé) | 30 | 35 | 35 | 39,5 (*) |
| 25 | Huile de coton | 20 | 50 | 30 | 39,4 (*) |

(*) Pour ces mélanges, l'addition de 0,5 % en poids de nitrate d'amyle a permis de relever l'indice de cétane à une valeur de 40 ou légèrement supérieure.

- du mélange 50-50 (en volume) formé entre du gazole et les esters méthyliques de l'huile de palme de Dendé ;
- d'un mélange de 55 % en volume d'esters méthyliques d'huile de coco babaçu, 25 % en volume de gazole et 20 % en volume de méthanol ;
- 5 - d'un mélange de 35 % en volume d'esters méthyliques de l'huile de coco babaçu, 25 % en volume de gazole et 40 % en volume d'un mélange lui-même constitué de 75 % en poids de n-butanol et de 25 % en poids d'acétone ;
- d'un mélange de 70 % en volume d'esters méthyliques de l'huile de coco babaçu et de 30 % en volume du même mélange de n-butanol et 10 d'acétone que ci-dessus.

Ces essais n'ont conduit à aucun incident de fonctionnement. On n'a pas observé de dépôts au niveau des injecteurs. Par ailleurs, on a constaté un maintien normal du rendement énergétique du moteur.

8. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite composition combustible comprend :

de 10 à 60 % en volume d'au moins un gazole ;

de 10 à 60 % en volume d'au moins un mélange d'esters d'alkyle

5 provenant d'une huile végétale choisie parmi les huiles de coco, les huiles de palme, les huiles de palmiste, l'huile de soja, l'huile de coton, l'huile de maïs, l'huile d'amande, l'huile d'olive, l'huile de ricin au moins partiellement hydrogénée et l'huile de lin au moins partiellement hydrogénée ;

10 et de 10 à 50 % en volume d'un mélange renfermant au moins du n-butanol et de l'acétone.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit mélange d'esters est un mélange d'esters méthyliques.

10. Utilisation selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisée en ce que ledit mélange d'esters provient de l'huile de coco babaçu, de l'huile de palme de Dendé, ou de l'huile de coton.

11. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite composition combustible comprend :

de 50 à 90 % en volume d'au moins un mélange d'esters d'alkyle 20 provenant d'une huile végétale ; et

de 50 à 10 % en volume d'au moins un constituant alcoolique comprenant au moins un monoalcool aliphatique primaire, secondaire ou tertiaire de 1 à 5 atomes de carbone.

12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que 25 ledit mélange d'esters est un mélange d'esters méthyliques.

13. Utilisation selon l'une des revendications 11 et 12, caractérisée en ce que ledit mélange d'esters provient de l'huile de coco babaçu, de l'huile de palme de Dendé, de l'huile de soja ou de l'huile de coton.

14. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisée 30 en ce que ledit constituant alcoolique est choisi parmi le méthanol, l'éthanol absolu, l'éthanol à 95 % et les mélanges contenant principalement du n-butanol et de l'acétone.

15. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que ladite composition combustible présente un indice de cétane d'au 35 moins 40.

16. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que ladite composition combustible comprend en outre une proportion d'additif d'amélioration de l'indice de cétane suffisante pour atteindre une valeur d'au moins 40.